

Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием

© Е.В. Астрова, В.В. Ратников, Р.Ф. Витман, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 декабря 1996 г. Принята к печати 3 апреля 1997 г.)

Приводятся результаты исследования слоев пористого кремния (ПК), полученного электрохимическим травлением Si *p*-типа проводимости в условиях различного освещения: естественного, с помощью лампы накаливания и излучения ртутной лампы с фильтром и без фильтра. Структура слоев изучалась методом рентгеновской двухкристалльной дифрактометрии, состав контролировался с помощью спектров ИК поглощения, излучательные свойства — по спектрам фотолюминесценции (ФЛ). Установлено, что электрохимическое травление при подсветке приводит к получению ПК с более высокой пористостью и с более яркой ФЛ, максимум которой сдвинут в коротковолновую область. Эти изменения сопровождаются большим разупорядочением структуры и возрастанием содержания кислорода в слое. Делается вывод о том, что подсветка ускоряет реакцию химического взаимодействия ПК с электролитом за счет окисления. При хранении на воздухе в ПК с высокой пористостью происходит тушение ФЛ, в слоях с более низкой пористостью, наоборот, — возгорание. Старение ПК характеризуется ростом микродеформации слоев, уменьшением размеров кристаллитов с частичной потерей ими когерентности с подложкой и увеличением доли аморфной фазы.

Введение

Несмотря на известный прогресс в понимании природы видимой люминесценции пористого кремния (ПК) после того, как она была открыта в 1990 г. Л. Канхамом [1], полная ясность в этой проблеме до настоящего времени не достигнута. Известно, что ПК является нестабильным материалом, подверженным старению и деградации, что затрудняет его исследование и практическое использование [2]. Однако до настоящего времени уделялось недостаточно внимания корреляции между микроструктурой ПК и его фотолюминесцентными (ФЛ) свойствами в процессе хранения в течение нескольких месяцев [3].

В настоящей работе предпринята попытка связать светоизлучающие свойства ПК с его структурными особенностями путем изучения процесса старения на образцах разной пористости. Для управления пористостью использовалось фотоанодирование *p*-Si при разных условиях подсветки [4–6], для получения данных о структуре ПК — рентгеновская дифрактометрия.

Эксперимент

Исходным материалом для исследованных образцов служили полированные пластины монокристаллического кремния, легированного бором. Удельное сопротивление Si составляло 1 Ом·см, ориентация (111). Анодирование осуществлялось в электролите HF:C₂H₅OH = 1:1 с добавлением 5 капель 1 М раствора NaNO₂ на 15 мл травителя. Плотность тока составляла 20 мА/см², время травления 10 мин. После окончания процесса образцы промывались деионизованной водой и высушивались на воздухе. Освещенность поверхности Si была равномер-

ной по площади. Сравнительная оценка ее интенсивности *E* проводилась с помощью люксметра с селеновым фотоэлементом Ф-102. Подсветка осуществлялась четырьмя способами:

I — естественное освещение ($E = 15$ люкс);

II — вольфрамовая лампа накаливания мощностью 20 Вт на расстоянии 15 см от поверхности пластины ($E = 70$ люкс);

III — ртутная лампа ДРК-120 с фильтром УФС-6 толщиной 3 мм, пропускающим в области $303 < \lambda < 405$ нм, на расстоянии 15 см от образца ($E = 70$ люкс);

IV — та же ртутная лампа без фильтра ($E = 120$ люкс).

Гравиметрическую пористость и среднюю толщину слоев определяли по формулам [7]. Измерения спектров

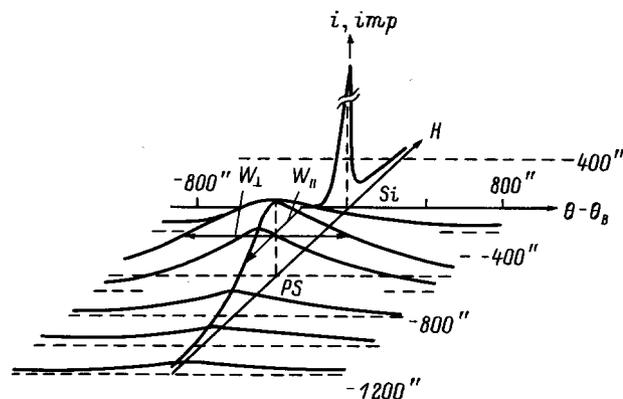


Рис. 1. Измерение распределения дифрагированной интенсивности методом д-ДКД на примере образца 3А через 3.5 месяца после изготовления. $\text{CuK}\alpha_1$, (111). Справа от ω -кривых приведены угловые положения счетчика.

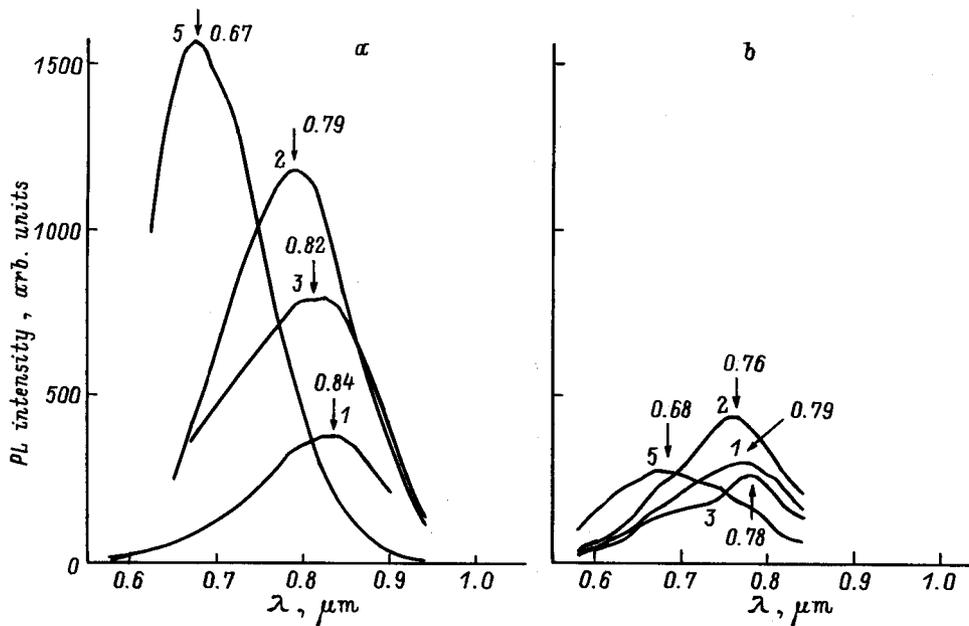


Рис. 2. Спектры ФЛ для слоев ПК, полученных фотоанодированием в разных условиях освещения: для образца 1А — естественное освещение, 2А — W-лампа, 3А — Hg-лампа с фильтром, 5А — Hg-лампа без фильтра; *a* — на следующий день после изготовления, *b* — через 3 месяца после хранения на воздухе. (Спектры сняты при идентичных условиях возбуждения), $T = 300\text{ K}$.

фотолюминесценции проводились путем возбуждения He–Cd-лазером с $\lambda = 440\text{ нм}$ при мощности 20 мВт при комнатной температуре. Интенсивность фотолюминесценции указана в относительных единицах, но во всех случаях ФЛ измерялась при идентичных условиях возбуждения и регистрации, что позволило сделать сравнение ее интенсивности. Инфракрасные (ИК) спектры получали путем измерения оптического пропускания образцов на спектрометре Specord-IR 75 в двухлучевой схеме.

Измерение дифракции рентгеновских лучей (РЛ) проводилось на двукристалльном дифрактометре (ДКД) ДРОН-2.0 с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Использовалась бездисперсионная схема симметричной брэгговской дифракции ($n, -n$) для $hkl = 111$ и 333 в двух вариантах: интегральном (и-ДКД) — со счетчиком без щели и дифференциальном (д-ДКД) — с узкой щелью перед счетчиком, дававшей разрешение ~ 50 угл. с. Последний вариант ДКД позволил не только улучшить разрешение кривой отражения, но и определить угловую ширину рефлекса на уровне регистрируемой интенсивности $i = 0.5i_{\text{max}}$ в направлениях вдоль (w_{\parallel}) и по нормали (w_{\perp}) к вектору обратной решетки \mathbf{H} . Для этого счетчик с узкой щелью устанавливали в точное положение отражения от подложки или ПК, затем смещали его в фиксированные положения $\pm\Delta(2\Theta)$ и записывали в каждом из них кривую отражения при вращении образца (ω — сканирование по нормали к \mathbf{H} , рис. 1). Огибающая по максимумам ω -кривых дает так называемую полуинтегральную кривую. В [8], показано, что получаемая таким образом кривая дает существенно лучшее разрешение, а запись серии ω -кривых позволяет

детально анализировать дифракционную картину. Радиус изгиба образцов R определялся по величине углового смещения пика подложки под ПК при ступенчатом сканировании образца в пучке РЛ. Чувствительность метода позволила измерять $R \leq 200\text{ м}$.

Результаты эксперимента

Фотолюминесценция и пористость. Спектры ФЛ свежеприготовленных образцов (на следующий день после получения ПК) приведены на рис. 2. В табл. 1 сведены значения пористости p и толщины слоя t , длина волны, соответствующая максимуму ФЛ λ_{max} , и интенсивность ФЛ в максимуме (I_{mp} — свежеприготовленных и I_{ms} — после хранения) для образцов 1А, 2А, 3А и 5А, полученных, соответственно, при освещении в режимах I, II, III и IV. Из таблицы видно, что образец 5А с наибольшей пористостью получается при наиболее интенсивном освещении с излучением в широком спектральном диапазоне (Hg-лампа без фильтра). Ему же присущи наибольшая интенсивность ФЛ и наиболее коротковолновое положение максимума. Хранение образцов привело к изменению их ФЛ (см. рис. 2, *b* и табл. 1). Наименьшие изменения претерпел образец 1А: интенсивность его свечения и положение максимума почти не изменились. В остальных образцах произошло падение интенсивности при небольшом коротковолновом сдвиге λ_m . Наиболее сильное тушение ФЛ по сравнению со свежеприготовленным, в 5 раз, произошло в образце 5А.

Таблица 1. Режимы получения и люминесцентные характеристики слоев ПК

№	Режим подсветки		$p, \%$	t, μ	Через 1 день		Через 3 месяца		I_{ms}/I_{mp}
					λ_m, μ	I_{mp}	λ_m, μ	I_{ms}	
1А	I	естественное освещение	67	10.3	0.84	10.7	0.79	10.5	0.98
2А	II	W-лампа накаливания	73	9.4	0.79	40.0	0.76	15.8	0.40
3А	III	Hg-лампа с фильтром	70	9.9	0.82	24.0	0.78	10.4	0.43
5А	IV	Hg-лампа без фильтра	83	10.3	0.67	57.0	0.68	12.0	0.21

Таблица 2. Результаты рентгеновских дифракционных измерений слоев ПК

Хранение	№ образца	$\Delta\Theta'', \text{угл.с}$	$(\Delta d/d)_{\perp}, 10^{-3}$	$w, \text{угл.с}$	$w_{\perp}, \text{угл.с}$	$L_{\perp}, \text{Å}$	$w_{\parallel}, \text{угл.с}$	$L_{\parallel}, \text{Å}$
1 неделя	1А	132	2.53	24				
1 неделя	2А	131	2.52	30				
1 неделя	5А	133	2.54	43				
1 неделя	5А	159	3.05	174	160	4070	80	2050
2.5 месяца	1А	152	2.92	160	155	4270	75	2180
2.5 месяца	2А	158	3.03	159	220	2960	120	1370
2.5 месяца	3А*	160	3.07	156	150[100]	4350	80[100]	2050
2.5 месяца	5А	280	5.38	390	350	1860	90	1820
3.5 месяца	1А	240	4.61		690	950	190	860
3.5 месяца	2А	210	4.03		700	890	190	860
3.5 месяца	3А*	240	4.61		760[720]	870	186[360]	880

Примечание. *В квадратных скобках приведены значения для $hkl = 333, \text{CuK}\alpha_1$.

ИК поглощение. Спектры ИК поглощения образцов непосредственно после изготовления слоев ПК оказались очень близки между собой для образцов 1А, 2А и 3А и заметно отличаются для образца 5А. Во всех спектрах присутствуют хорошо выраженные Si–H-линии (915, 2000 и 2120 см^{-1}), а также небольшие пики, обусловленные O–Si–H-связями (840, 2200 и 2260 см^{-1}), и поглощение, связанное с Si–O–Si-продольными колебаниями (в области 1100 см^{-1}). В спектре образца 5А, изготовленного при наибольшей интенсивности освещения, поглощение, связанное с наличием кислорода, проявляется наиболее сильно.

На рис. 3, а и б показаны участки спектров, на которых наблюдаются изменения в процессе хранения образцов в комнатной атмосфере. На начальных этапах хранения (3 дня) существенные изменения произошли только в спектре образца 5А за счет увеличения поглощения в полосах, относящихся к центрам, содержащим кислород. Более длительное хранение в течение 3-х месяцев вызвало заметные изменения в спектрах всех образцов, связанные главным образом с ослаблением Si–H-полос и усилением поглощения группами, содержащими кислород. Эти изменения не очень велики и близки между собой для образцов 1А, 2А и 3А и заметно больше для образца 5А. Гашение поглощения при частотах, соответствующих Si–H-связям, происходит из-за их преобразования в Si–O–H. При этом полосы 915, 2090 и 2120 см^{-1} сдвигаются к 840, 2200 и 2260 см^{-1} соответственно. Поглощение, обусловленное Si–O–Si-связями при 1080 и 1150 см^{-1} , возрастает по мере хранения, причем относительный вклад полосы при 1150 см^{-1} уве-

личивается, сравниваясь по интенсивности с полосой при 1080 см^{-1} . Из других изменений в спектре отметим сильное уменьшение интенсивности Si–Si–H-полос при 660 и 630 см^{-1} и появление ярко выраженного триплета в области 2930 см^{-1} , характерного для C–H-связей. Появление этой последней полосы можно объяснить образованием при хранении на воздухе окисла, загрязненного элементами окружающей среды, в том числе и углерода, как было показано с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии в [9].

Рентгеновская дифрактометрия. Измерение радиуса кривизны для образцов партии А показало отсутствие изгиба для всех образцов — как исходных, так и хранившихся на воздухе. В образцах, хранившихся на воздухе до 3.5 месяцев, наблюдается существенная трансформация и-ДКД кривых отражения. Из двух узких пиков для ПК и Si на всех кривых отражения образцов, хранившихся 1 неделю (рис. 4, а), через 3.5 месяца остается лишь узкий пик подложки. Пик ПК трансформируется в некогерентный сигнал, распределенный в широком угловом интервале в окрестности пика подложки (± 1000 угл.с и более).

Все исследовавшиеся структуры по форме и параметрам и-ДКД кривых отражения можно разбить на 3 группы:

I группа (образцы 1А, 2А и 3А через 1 неделю) характеризуется двумя узкими пиками ПК и Si на слабом некогерентном фоне. Соотношение интенсивностей пиков в максимуме $i_{os}^{\max} \approx 0.1 i_{Si}^{\max}$, полуширин $w_{ps} \approx w_{Si}$, угловое отстояние пиков $\Delta\Theta'' = 130$ угл.с.

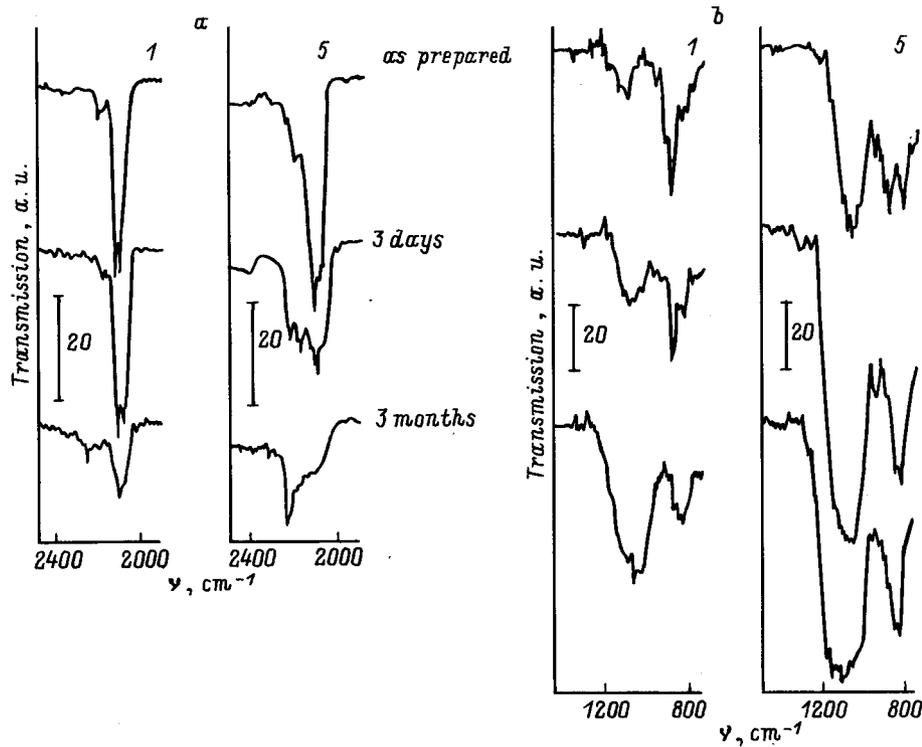


Рис. 3. Трансформация спектров ИК поглощения образцов 1А и 5А: *a* — вблизи $\nu = 2000 \text{ см}^{-1}$, *b* — в области $\nu = 800\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ ($T = 300 \text{ К}$).

II группа (образцы 5А через 1 неделю и 1А, 2А, 3А через 2.5 месяца), для которой пик ПК изменяет форму, уменьшается по интенсивности $i_{os}^{\max} \approx 0.01 i_{Si}^{\max}$ и размывается $w_{ps} \approx (5\text{--}7)w_{Si}$. Отстояние $\Delta\Theta''$ возрастает на 20%.

III группа (образцы 1А, 2А и 3А через 3.5 месяца и 5А через 2.5 месяца) характеризуется вырождением пика ПК в очень слабый некогерентный сигнал в окрестности пика подложки $i_{ps}^{\max} \approx 0.003 i_{Si}^{\max}$.

На рис. 4, *a* и *b* приводятся и-ДКД кривые отражения от слоев ПК, соответственно, через 1 неделю и 2.5 месяца после их получения. На рис. 5 показано распределение интенсивности отражения вдоль **H**, полученное из д-ДКД измерений. Результаты обработки кривых на рис. 4 и 5 приводятся в табл. 2. Относительные изменения параметра решетки ПК в направлении, перпендикулярном к поверхности Si $(\Delta d/d)_{\perp}$, получены из углового отстояния пиков отражения ПК от Si-подложки $\Delta\Theta''$. Кроме полуширины и-ДКД кривой w приведены полученные из д-ДКД измерений значения полуширин по нормали w_{\perp} и вдоль w_{\parallel} вектора **H** и рассчитанные из них значения размеров области когерентного рассеяния по нормали L_{\perp} и вдоль поверхности образца L_{\parallel} . Для образцов 1А, 2А и 3А (1 неделя) д-ДКД измерения не проводились из-за недостаточного разрешения метода д-ДКД в этом случае. Значения w_{\perp} и w_{\parallel} , полученные в отражении $hkl = 333$, были измерены с целью провести анализ угловой зависимости компонент полуширины сигнала от ПК.

Обсуждение результатов

Освещение образца ускоряет процесс химического взаимодействия слоя ПК с раствором, о чем свидетельствует возрастающая пористость слоя, максимальная для образца 5А при сохранении практически неизменной толщины слоя. Спектральный состав освещения не играет заметной роли, так как ПК 2А, полученный с помощью преимущественно длинноволнового света W-лампы ($\lambda \approx 1 \text{ мкм}$), и ПК 3А, изготовленный с использованием коротковолнового света Hg-лампы с фильтром (0.3–0.4 мкм), не обнаруживают существенных различий. Хранение приводит к практически одинаковому уменьшению их яркости ФЛ (табл. 1), спектры ИК поглощения на протяжении всего времени хранения остаются практически идентичны, их структурные различия в большинстве случаев также невелики (см. табл. 2).

ИК спектры поглощения демонстрируют возрастание числа кислородных связей в образцах, изготовленных при подсветке. В работах [10,11] исследование ПК, подвергнутого экспонированию светом в электролите после анодирования, проводилось в высоком вакууме без промежуточного контакта с воздухом. С помощью фотоэмиссионной спектроскопии было показано, что освещение приводит к сильному окислению поверхности ПК уже в растворе. Кроме того, ранее мы сами наблюдали возрастание кислородсодержащих связей при введении окислителя в электролит [12]. Таким образом, при освещении происходит фотоиндуцированное окисление

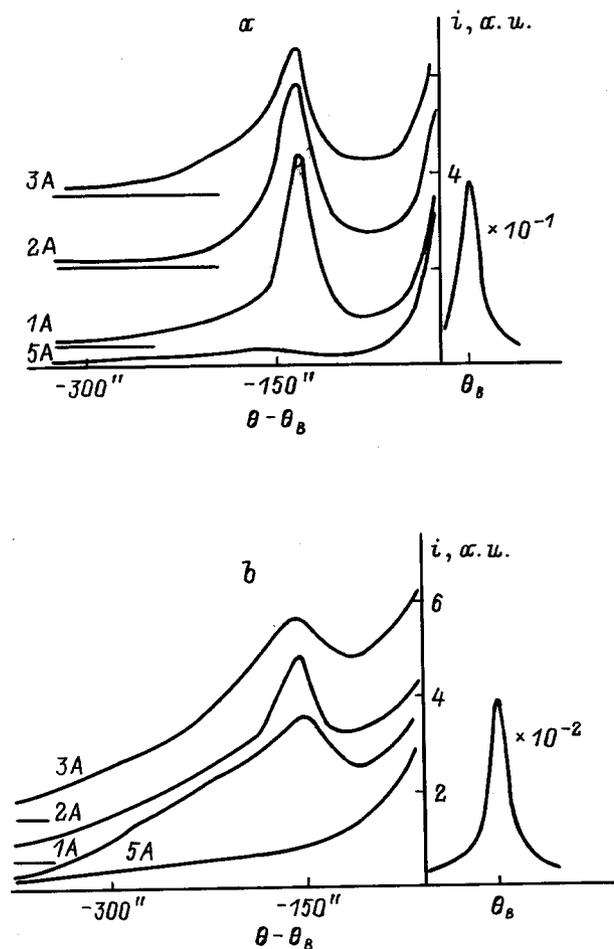


Рис. 4. и-ДКД кривые отражения рентгеновских лучей от образцов 1А, 2А, 3А и 5А через 1 неделю (а) и 2,5 месяца (б) после получения. Кривые смещены вдоль вертикальной оси. Справа — пик отражения от плоскостей (111) подложки, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

и ускоренное растворение ПК. Размеры кристаллитов уменьшаются, увеличивается их разориентация, растет параметр решетки. В результате когерентный пик брэгговского отражения на дифрактограмме отдалается от пика подложки, размывается (растет полуширина) и уменьшается интенсивность в максимуме отражения, некогерентный фон значительно растет (рис. 4, б). Если начальные стадии окисления как в электролите, так и на воздухе приводят к увеличению интенсивности ФЛ, несмотря на эффекты разупорядочения, то более высокие стадии окисления приводят к ее деградации (рис. 2, б). Следует обратить внимание на то, что пока число кремневодородных и кислородно-кремневодородных связей с частотами колебаний около 2000 см^{-1} велико, ФЛ стабильна. Деградация ФЛ в образце 5А через ~ 3 месяца сопровождается существенным уменьшением суммарного числа Si-H-связей (см. рис. 3, а) и некоторым снижением концентрации колебательных групп Si-O при $\nu \approx 1100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, б). Аналогичную картину на-

блюдали мы, исследуя дозовую зависимость воздействия γ -облучения на ФЛ [13], где в области доз $\leq 10^{19} \text{ см}^{-2}$ рост ФЛ происходил одновременно с окислением группы Si-H без уменьшения их суммарной концентрации. А при дозах $\geq 10^{19} \text{ см}^{-2}$ деградация ФЛ и разрушение групп Si-H и O-Si-H шли параллельно.

Фотоаниодирование обеспечивает получение ПК с более мелкими кристаллитами, поверхность которых тем не менее хорошо пассивирована. Это приводит к малой скорости безызлучательной рекомбинации носителей заряда на поверхности кристаллитов, чем может быть объяснено усиление ФЛ в рамках квантово-размерной модели [1]. Известно, что термическое окисление может приводить к усилению ФЛ [12,14]. Если же кристаллиты и поры между ними малы, то окисление может разорвать узкие перемычки скелета Si, сильно изменить постоянную решетки ПК и ввести значительные микронапряжения. С какого-то момента в результате этих процессов происходит растрескивание кристаллитов и превращение их в более мелкие вплоть до аморфизации [15]. При этом нарушается пассивация как водородом, так и кислородом, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности ИК полос Si-H и Si-O и деградация ФЛ (рис. 2, б). В то же время суждения о корреляции между структурными характеристиками ПК (средним размером кристаллитов, постоянной решетки в них, разориентацией и микронапряжениями) и параметрами ФЛ могут быть лишь косвенными. Причиной этого служит тот факт, что низкая светосила дифрактометра ДРОН-2.0 позволила измерить дифракцию РЛ только от

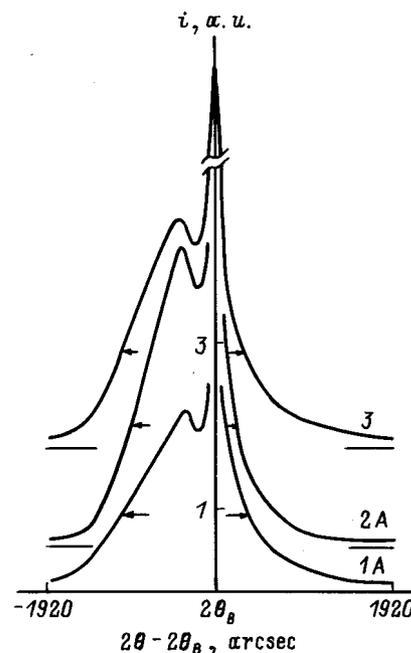


Рис. 5. Распределение интенсивности вдоль вектора обратной решетки \mathbf{H} для образцов 1А, 2А и 3А через 3,5 месяца после получения. Кривые смещены вдоль вертикальной оси. Стрелки указывают уровень $0.5i_{\text{max}}$. $\text{CuK}_{\alpha 1}$, (111).

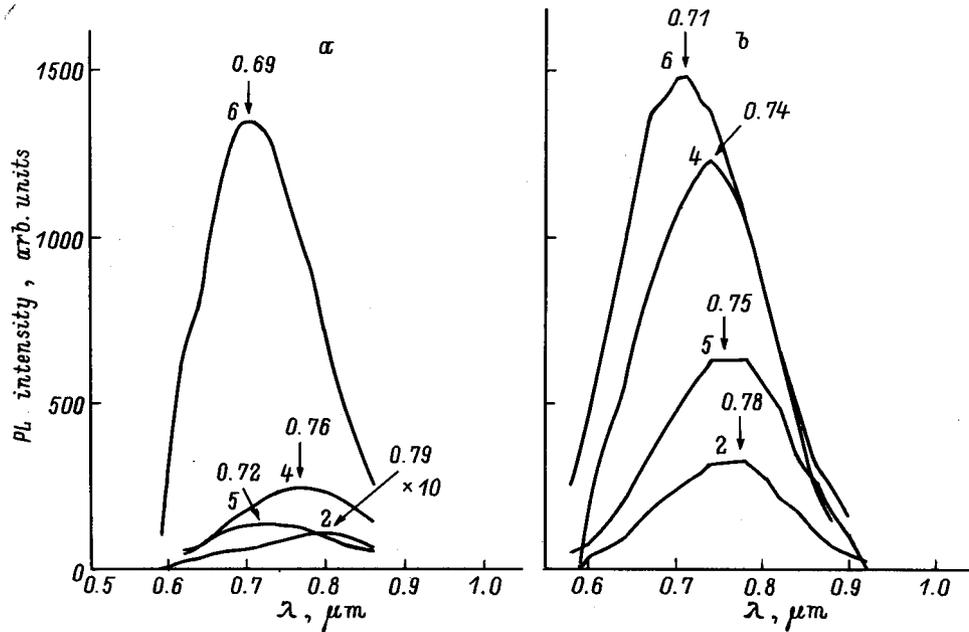


Рис. 6. Спектры ФЛ образцов партии В после изготовления (а) и после 6-месячного хранения на воздухе (б). Пористость образцов составила для 2В — 57%, 4В — 58%, 5В — 65%, 6В — 73%.

относительно крупных кристаллитов ($d > 500 \text{ \AA}$), чья роль в ФЛ не является определяющей.

Для всех исследуемых образцов на всех этапах хранения было характерно отсутствие макроизгиба композиции ПК/Si. Поэтому возможные остаточные макронапряжения в системе ПК/Si $\sigma < 1.5 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ (оценка сделана по [16]). Это дает нам основание считать решетку ПК релаксированной и получаемое из углового отстояния $\Delta\theta''$ значение $(\Delta d/d)_\perp \approx (\Delta a/a)_0$, где a — параметр релаксированной решетки ПК. Из табл. 2 видно, что относительное изменение параметра решетки постепенно растет при хранении ПК на воздухе. Одной из причин возрастания параметра решетки ПК считается присутствие на поверхности кристаллитов водородного [17] или окисного слоя [18]. Процесс окисления на воздухе вызывает деформацию Si-скелета ПК и разрушение его с переходом макрокристаллитов исходного ПК в микро- и нанокристаллиты с последующей полной аморфизацией. Имеющееся спустя неделю различие в $(\Delta d/d)_\perp$ хорошо коррелирует со значениями пористости этих слоев. Возрастание параметра решетки ПК при хранении также, по-видимому, связано с измельчением фрагментов его Si-скелета.

Форма и параметры и-ДКД кривых отражения ПК 1А, 2А, 3А, измеренных через 1 неделю после получения ПК (рис. 4, а, табл. 2), дают основание утверждать, что основным элементом структуры ПК на этой стадии являются макрокристаллиты размером по нормали к поверхности образцов $L_\perp \geq 4 \text{ мкм}$ (для $hkl = 111$ и $\text{CuK}\alpha_1$ значение экстинкционной длины $\Lambda = 4.65 \text{ мкм}$).

Необходимо отметить, что на всех стадиях хранения ПК большая часть его кристаллитов сохраняла коге-

рентность, т.е. отражающие плоскости ПК и подложки были параллельны. Об этом можно судить по тому, что максимумы серии ω -кривых, полученных методом д-ДКД, остаются на оси Н (рис. 1). Однако степень когерентности резко снижается при старении, отражая идущий процесс разрушения скелета ПК. Измерение д-ДКД кривых показывает, что рассеяние в образцах групп II и III всегда асимметрично ($w_\perp > w_\parallel$), за исключением отражения (333) для ПК 3А (3.5 месяца).

В рамках классической блочной модели несовершенного кристалла [19] уширение рентгеновской линии вызывают конечные размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов) вдоль и по нормали к поверхности $w_\parallel \sim 1/(L_\parallel \cos \Theta_B)$ и $w_\perp \sim 1/(L_\perp \sin \Theta_B)$, соответственно, их взаимная разориентация $w(\varphi) \neq f(\Theta_B)$ и микродеформация отдельных кристаллитов $w[(\Delta d/d)_\perp] \sim \text{tg } \Theta_B$, т.е. $w_\parallel = w_\perp + w[(\Delta d/d)_\perp]$ и $w_\perp = w_\parallel + w(\varphi)$.

Для анализа структуры ПК в полученных нами значениях w_\parallel и w_\perp необходимо определить их комплексы. Это делается на примере ПК 3А (2.5 месяца и 3.5 месяца) по зависимости компонент от угла дифракции Θ_B для отражений 111 и 333. Проведя эти измерения, мы получили для ПК группы II $w_\perp(111)/w_\perp(333) \cong 1.5$. Это близко к рассчитанному $w_2(111)/w_2(333)$, т.е. в этом случае уширение рефлексов (111) определяется в основном размерным эффектом, $w_\perp \cong w_2$ и дает размер кристаллитов по нормали к поверхности L_\perp . Отношение $w_\parallel(111)/w_\parallel(333) \cong 1.25$ оказалось меньше расчетного $w_1(111)/w_1(333)$, что делает оценку вкладов w_1 и $w[(\Delta d/d)_\perp]$ в w_\parallel менее определенной. Поэтому значения L_\parallel , приведенные в табл. 2 для ПК 5А (1 неделя) и 1А, 2А, 3А (2.5 месяца), носят оценочный характер и

дают минимально возможный латеральный размер кристаллитов. Таким образом, для ПК группы II рассеяние определяют в основном микрокристаллиты с размерами $L_{\perp} \geq 0.4$ мкм и $L_{\parallel} \geq 0.2$ мкм.

Аналогичный анализ для ПК группы III показывает, что существенный рост w_{\perp} и w_{\parallel} связан в этом случае с дальнейшим разрушением Si-скелета. Причем теперь основной вклад в w_{\perp} дает разоринтировка микрокристаллитов $w_{\perp} \approx w(\varphi)$, так как $w_{\perp}(111) \approx w_{\perp}(333)$. По-прежнему менее определенные суждения можно сделать о вкладе различных компонент в w_{\parallel} . Поэтому приводимые в табл. 2 значения L_{\perp} и L_{\parallel} следует также считать минимально возможными. Причем их отношение $L_{\perp}/L_{\parallel} \approx 1$ указывает на то, что форма кристаллитов становится более изотропной. Это связано, по-видимому, с разрушением перемычек в наиболее тонких областях фрагментов столбчатой структуры ПК из-за возрастания механических напряжений при окислении.

Наблюдаемая картина почти полного, а для слоя 5A (3.5 мес) полного исчезновения дифракционного пика от ПК, наблюдавшаяся и другими авторами [20,21], отражает идущий при хранении на воздухе процесс разрушения Si-скелета и уменьшения размеров его фрагментов. Деградация структуры ПК 5A (3.5 месяца) зашла настолько далеко, что, вероятно, значительную его часть составляет аморфный SiO₂ или SiO_x ($x < 2$), в который вкраплены нанокристаллиты *n*-Si. Образец 5A показывает опережение в кинетике старения и после 3.5 месяцев хранения: по данным нашего фазового анализа он содержит \sim в 2 раза больше аморфной фазы, чем слой 1A (3.5 месяца). Однако малые размеры и небольшой суммарный объем *n*-Si в ПК, а также сильное искажение в них кристаллической решетки делают измерение дифракции от нанокристаллитов в ПК сложной технической задачей.

Заключение

В результате проведенных экспериментов показано, что разупорядочение и измельчение структурных элементов ПК происходит как в результате введения подсветки при анодировании, так и в результате хранения. Для обоих процессов характерно возрастание концентрации кислорода. Однако в первом случае (при фотоанодировании) это разупорядочение сопровождается увеличением интенсивности ФЛ, а во втором (при старении) — ее гашением. Обратим внимание на то, что наблюдавшееся здесь гашение в результате хранения на воздухе происходит не всегда. В партии образцов *B* с меньшей пористостью мы наблюдали возгорание ФЛ (см. рис. 6). Из чего следует, что яркость ФЛ при хранении на воздухе может меняться в ту или другую сторону в зависимости от исходной пористости ПК. Из полученных в работе данных следует, что слои с $p \approx 70\%$ демонстрируют наиболее высокую стабильность ФЛ. Менее пористые, окисляясь, усиливают яркость свечения, более пористые, аморфизируясь, претерпевают гашение.

Сформулируем краткие выводы:

1. Освещение при анодировании приводит к повышению яркости ФЛ, ее коротковолновому сдвигу, увеличению пористости, росту содержания кислорода и усилению разупорядоченности в слое ПК.
2. Подсветка инициирует окислительный процесс в электролите, что ускоряет химическое растворение пористого слоя.
3. Хранение высокопористых слоев на воздухе приводит к тушению ФЛ.
4. При хранении структура ПК деградирует от состоящей в основном из макрокристаллитов с размерами ≥ 4 мкм к структуре из более мелких кристаллитов, теряющих ориентацию подложки и более изотропных по размеру. Постоянная решетки возрастает ($\Delta a/a \approx 5 \cdot 10^{-3}$).
5. Старение ПК связано с окислением, приводящим к механическому разрушению кристаллитов, нарушению пассивации их поверхности и аморфизации.

Авторы выражают благодарность Л.В. Белякову и В.Х. Кудояровой за полезное обсуждение.

Работа поддержана РФФИ (96-02-16907а) и Программой Министерства науки ФТНС 96-1012.

Список литературы

- [1] T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] F. Yan. Phys. Sol. (a), **142**, К 1–4.
- [3] H. Yoon, M.S. Goorsky. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **378**, 893 (1995).
- [4] T. Assano, K. Higa, S. Aoki, M. Tonouchi, T. Miyasano. Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L373 (1992).
- [5] N. Koshida, H. Koyama. Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L 1221 (1991).
- [6] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. ФТП, **27**, 1961 (1993).
- [7] A. Halimaoui. In: Porous Silicon Science and Technology. Winter school, Ed. by J.-C. Vial, J. Derrien. (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Les Editions de Physique Les Ulis, 1995).
- [8] Р.Н. Кютт. ФТТ, **31**, 270 (1989).
- [9] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen. J. Appl. Phys., **70**, 422 (1991).
- [10] H. Koyama, T. Nakagawa, T. Ozaki, N. Koshida. Appl. Phys. Lett., **65**, 1656 (1994).
- [11] J. Suda, T. Ban, T. Koizumi, H. Koyama, J. Tezuka, Sh. Shin, N. Koshida. Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 581 (1994).
- [12] E.V. Astrova, V.V. Emtsev, A.A. Lebedev, D.S. Poloskin, A.D. Remenyuk, Yu.V. Rud, R.F. Vitman. MRS Symp. Proc., **405**, 185 (1996).
- [13] Е.В. Астрова, В.В. Емцев, А.А. Лебедев, Р.Ф. Витман, Д.С. Полоскин, А.Д. Ременьюк, Ю.В. Рудь. ФТП, **30**, 507 (1996).
- [14] V. Petrova-Koch, T. Mucschnik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch, V. Lemann. Appl. Phys. Lett., **61**, 943 (1992).
- [15] R.R. Kunz, P.M. Nitishin, H.R. Clark, M. Rotschild. Appl. Phys. Lett., **67**, 1761 (1995).
- [16] F.K. Reinhart, R.A. Logan. J. Appl. Phys., **44**, 3171 (1973).
- [17] T. Ito, H. Kiyama, T. Yasumatsu, H. Watabe, A. Hiraki. Physica B, **170**, 535 (1991).

- [18] T.Ito, T. Jasumatsu, H. Watabe, A. Hiraki. Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L 201 (1990).
- [19] К.П. Рябошапка. Завод лаб., **47**, 26 (1981).
- [20] D. Bellet, S. Billat, G. Dolino, M. Ligeon, C. Meyer, F. Muller. Sol. St. Commun., **86**, 51 (1993).
- [21] O. Belmont, D. Bellet, J. Brechet. J. Appl. Phys., **79**, 7586 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Structure and properties of porous silicon obtained by photoanodisation

E.V. Astrova, V.V. Ratnikov, R.F. Vitman, A.A. Lebedev, A.D. Remenyuk, Yu.V. Rud'

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Porous silicon layers obtained by electrochemical etching of *p*-Si and exposed to natural lighting as well as to incandescent and mercury lamps with and without filter are investigated. The layer structure is studied by an x-ray two-crystal diffractometry method; the composition is analysed with the help of infrared absorption spectra; the emission properties — by photoluminescence spectra. Light-assisted etching results in porous silicon with a higher porosity and a brighter blue shifted photoluminescence. The changes are accompanied by a higher structure disordering and the oxygen content increase in the layer. We conclude that illumination enhances chemical interaction between porous silicon and electrolyte due to oxidation. Under the storage in ambient atmosphere in high porosity layers occurs a photoluminescence quenching contrary to low porosity layers that exhibit ignitability. Porous silicon aging is accompanied by crystallite size reduction, lattice parameter enlarging and the increase in amorphous phase content.

e-mail: ast@power.ioffe.rssi.ru